

2008 年度 修士論文要旨

# Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の水素脱離プロセスにおける Ti 化合物添加効果の X 線吸収分光法による研究

関西学院大学大学院 理工学研究科  
物理学専攻 寺内・高橋研究室 大山隆啓

## 目的

地球温暖化をはじめ様々な異常気象が世界で起こっている。その異常気象を止めるため温室効果ガス (CO<sub>2</sub> など) を出さないクリーンな次世代エネルギーの開発が必要に迫られている。この次世代エネルギーの 1 つとして燃料電池があげられる。しかし、この燃料電池の燃料となる水素は酸素と爆発的に反応するので取扱いに注意を要する。そのため水素を安全にかつ効率よく保存する材料が必要である。さまざまな水素貯蔵材料の中で錯体水素化物である Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は重量密度で 14.8 mass% もの大きな水素量を保持することができる将来有望な水素貯蔵材料である。しかし、この材料は脱水素を開始する温度が約 320 °C と比較的高い。ところが最近の研究で、この水素貯蔵材料に TiCl<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub> といった Ti 化合物を加えることにより水素脱離を開始する温度が下がることが報告されている。本研究では、添加物である Ti に着目し、水素脱離過程に伴う Ti の変化を in-situ で観察することで、Ti 化合物の役割を探った。

## 実験

X 線吸収微細構造 (XAFS) を SPring-8 の日本原子力研究開発機構の専用ビームライン BL14B1 で行った。測定温度は室温 (27°C)、250 °C、500 °C で行った。XAFS では各温度における Ti 周りの原子構造を解析した。エネルギー分散型光学系を利用した Dispersive XAFS では測定領域を XANES に絞り Ti の価数の動きを in-situ で観察した。その測定を行う際、四重極質量分析計 (Q-mass) を用いて排出した水素を同時に測定した。測定温度は 30 °C から 500 °C まで昇温速度を 5 °C/min、10 °C/min、20 °C/min でおこなった。なおサンプルは He 雰囲気下である Glove Box 内で取り扱い、測定時は He を flow した状態で行った。

## 試料

サンプルは①Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+TiCl<sub>3</sub>(2 mol%)、②Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+TiCl<sub>3</sub>(10 mol%)、③Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>、参照物質として④TiCl<sub>3</sub>、⑤TiO<sub>2</sub>を測定した。

## 結果

図 1 は試料②Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + TiCl<sub>3</sub> (10 mol%) の Dispersive XAFS の解析から得られた XANES の edge の移動量と Q-mass から得られた水素の放出量を示している。この試料の水素脱離を開始する温度は約 90°C であり、そのあたりの温度で水素を放出していることが確認できる。また、Ti の edge の変化は低温側の水素ピーク近傍で大きく確認できる。Conventional XAFS から得られた結果からまず初期の状態が TiCl<sub>3</sub> から Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> へと変化していたことが確認できた。また、250°C、500°C に関しても初期に添加した TiCl<sub>3</sub> はなく、TiB<sub>2</sub> が生成していた。この結果と Dispersive XAFS から得られた図 1 を比較し、考察すると、TiCl<sub>3</sub> を混ぜた後、ボールミリングを行った際に、Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と変化していた。Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の水素脱離温度は文献値から約 100°C であることがわかっていて、温度を上げることでまず、Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> が分解をはじめ。それが、はじめの水素の放出ピークとして現れる。続いて Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の脱離温度に到達することで分解を始める。それが 2 つ目のピークである。図 1 からわかるように、水素放出ピークの 2 番目では edge の変化があまり見られない。Conventional XAFS から 250 °C のときに TiB<sub>2</sub> が生成していた。Dispersive XAFS の edge の変化を見ても 250°C 以降はほとんど変化をしていないことがわかる。この 2 つ目のピークでは Ti 化合物はほとんど影響を与えていないことがわかった。しかし、対照的に TiO<sub>2</sub> 混合試料では変化が異なり、一部触媒としての作用があると考えられた。

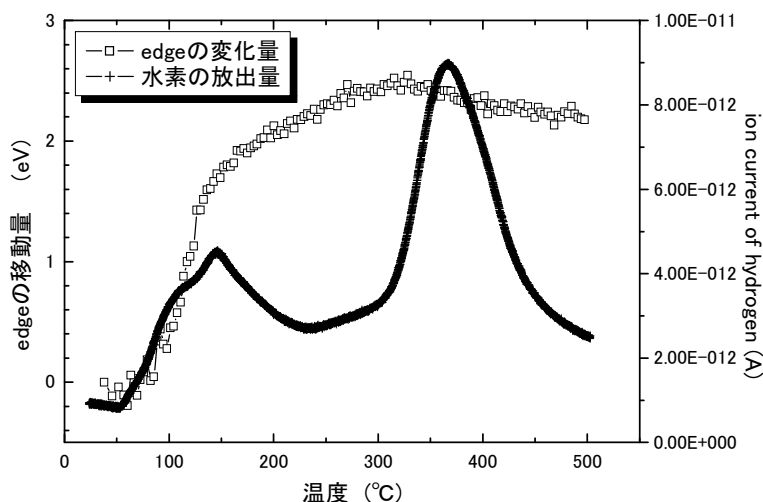


図 1 : Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+TiCl<sub>3</sub> (10 mol%) の DXAFS から得られた edge の変化量と QMS からの水素放出量